

(P)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-227171

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 07-339899 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 05.12.1995 (72)Inventor : INABA KOJI
ISHIYAMA TAKAO
NAKAMURA TATSUYA
CHIBA TATSUHIKO

(30)Priority

Priority number : 06329298 Priority date : 05.12.1994 Priority country : JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner excellent in transferability and cleanability, less liable to the deterioration of additives and excellent in durability after use in repeated many times.

CONSTITUTION: This toner consists essentially of toner particles having 1-9 μ m wt. average particle diameter, inorg. fine powder made hydrophobic and having 10-90nm average particle diameter and fine silicon compd. powder made hydrophobic. The average particle diameter of the silicon compd. powder is 30-120nm and the powder contains silicon compd. particles each having 5-30nm particle diameter by 15-45% by number, silicon compd. particles each having 30-60nm particle diameter by 30-70% by number and silicon compd. particles each having \geq 60nm particle diameter by 5-45% by number.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3323722

[Date of registration] 28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平8-227171

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

[illegible]

(54)【発明の名称】 静電荷像現像トナー

(57) 【要約】

【課題】 転写性及びリニエング性に優れ、さらに、外部剤の劣化の少ない多数枚耐久性に優れている静電荷発現像用トナーを提供することにある。

【解説】(a) 重量平均粒径 $1\sim2\mu\text{m}$ のトナリー粒と、(b) 平均粒径 $10\sim90\text{nm}$ の重合体粉末と、(c) 静電荷付現像用トナリー重合化合物粉末と、無機微粒子と、(d) 静電荷付現像用トナリー重合化合物粉末とを少なくとも2種を混合して、平均粒径が $30\sim120\text{nm}$ であり、粒径 $5\sim30\text{nm}$ のトナリー重合化合物粒子を $15\sim45\%$ 含有し、粒径 $30\sim60\text{nm}$ のトナリー重合化合物粒子を $30\sim70\%$ 含有し、粒径 60nm 以上のトナリー重合化合物粒子を $5\sim45\%$ 含有していることを特徴とする静電荷付現像用トナリー重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナリ、平均粒径 $10 \sim 90 \text{nm}$ の疎水化されたケイ素粒子と、(b) 疎水化されたケイ素化合物粉末とを少なくとも含有する静電荷像現用剤であり、ケイ素化合物粉末は、平均粒径が $30 \sim 20 \text{nm}$ であり、粒径 $5 \sim 30 \text{nm}$ のケイ素化合物粒を $15 \sim 45\%$ 含有し、粒径 $30 \sim 60 \text{nm}$ のケイ素化合物粒を $30 \sim 70\%$ 含有し、粒径 60nm 以上のケイ素化合物粒を $5 \sim 45\%$ 含有していることを特徴とする静電荷像現用剤。

【請求項2】 トナー粒子は、形状係数SF-1が100～150であり、形状係数SF-2が100～140である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 トナー粒子は、形状係数SF-1が100～140であり、形状係数SF-2が100～130である請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 トナ一粒子は、形状係数SF-1が100～130であり、形状係数SF-2が100～125である請求項3に記載のトナ一。

【請求項5】 トナナ粒子は、重量平均粒径 $2\sim 8\mu\text{m}$ を有する請求項1乃至4のいずれかに記載のトナナ。

【請求項6】 疎水化されている無機微粉末は、平均粒

至20~80nmを有する請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 疎水化されている無機微粉末は、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸スズ、ストロンチウム、酸セシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化ケイ素、酸化セシウム、酸化バリウム、酸化カルシウム及びフッ化カルシウムからなるグループから選択される材料から形成されている微粉末1乃至6のいずれかに配混した。

【請求項8】 疎水化されている無機粉末は、疎水化されている酸化チタン粉末である請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 トナー粒子は、重合性単量体、離型剤及び着色剤を少なくとも含有している重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することによって得られたトナー粒子を有する請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 トナー粒子は、結着樹脂、離型剤及び着色剤を少なくとも含有している請求項9に記載のトナー

【請求項11】 トナー粒子は、結着樹脂100重量部に対して離型剤10～40重量部を含有している請求項9又は10に記載のトナー。

【請求項12】 トナー粒子は、形状係数SF-1が1000~1500であり、形状係数SF-2が100~1400である請求項11に記載のトナー。

【請求項13】 トナ一粒子は、形状係数SF-1が100～140であり、形状係数SF-2が100～130

つである請求項12に記載のトナー。

【請求項14】 トナー粒子は、形状係数SF-1が100～130であり、形状係数SF-2が100～120である請求項13に記載のトナー。

【請求項15】 トナー粒子は、重量平均粒径が2～8 μm であり、疎水化されている無機微粉末は、平均粒径が20～80nmである請求項9乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 トナー粒子100重量部に対して、疎水性化されている無機微粉が0.05～3.5重量部含有され、疎水化されているケイ素化合物微粉が0.05～1.5重量部含有されている請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー

【請求項 17】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、疎水化されているシリカ微粉末又はシリコン樹脂微粉末である請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナ

【請求項18】 電型剤は、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、食卓アルギンアルコール、アミドワックス、エステルワックス及びポリメチレンワックスからなるグループから選択される化合物である請求項の乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、粒径30～60nmの粒子が45～70個数%含有されている請求項1乃至18のいずれかに記載のトナ

【請求項20】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、粒径30～60nmの粒子が50～70個数%含有されている請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 疎水化された無機微粉末は、炭素質粉末量の絶対値が 45 mC/kg 以下であり、疎水化されたたけい菜化合物微粉末は、炭素質粉末量の絶対値が $50\sim 3000\text{ mC/kg}$ である請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 疎水化された畦根微粉炭は、疎水性電容量の絶対値が 30 mC/k 以下であり、疎水化されたケイ素系化合物微粉炭は、疎水性電量の絶対値が $70 \sim 250 \text{ mC/k}$ である請求項21に記載のトナー。

【請求項23】 疎水化された無機微粉末は、疎水化度が20～80%であり、疎水化されたケイ酸化合物微粉末は、疎水化度が30～80%である請求項1乃至22のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

 $[0001]$

【發明の属する技術分野】本發明は、電子写真法又は静電記録法に用いられる静電荷像現像用トナー一に関する。

[0002]

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及

分布を有する疎水化されたケイ素化合物微粉を外添することによって、トナー粒子に外添されている流動性向上剤等の添加剤の劣化を良好に抑制することが可能である。

【0040】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用いた倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレット製画像解析装置(Lucent 111)を導入し解析を行い、下式より算出される値を形状係数SF-1と定義する。

【0041】

$$\text{形状係数}(SF-1) = \frac{(\text{MXLNG})^2 \times \frac{\pi}{4} \times 100}{\text{AREA}}$$

【0042】式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。

【0043】さらに、形状係数SF-2は、下記式より算出して得られた値をいう。

【0044】

$$\text{形状係数}(SF-2) = \frac{\text{PERI} \times \frac{1}{4} \times 100}{\text{AREA}}$$

【0045】式中、PERIは、トナー粒子の周長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。

【0046】図8(A)に示す如く、形状係数SF-1はトナー粒子の長さの乗算を示し、図8(B)に示す如く、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合を示す。

【0047】溶融増粘-粉砕法で生成されるトナー粒子は、不定型であり、通常、トナー粒子の形状係数SF-1は150を超えており、また、形状係数SF-2は140を超えている。

【0048】複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。更に通常の不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び感光体と中間転写体間でのズリ力や覆膜力のため又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や覆膜力のため感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して転写効率が低下しやすいため、フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの問題が生じやすくなり、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0049】トナー粒子の形状係数SF-1が150を超え、球形から離れて不定形に近づき、静電吸保

【0036】したがって、離型剤としては、カラートナーの場合、OHPの透明性を阻害せず、耐高温オフセット性を有する炭素黒10個以上(好ましくは18個以上)の長径アルキル基を1つ以上(好ましくは2個以上)有するエステルワックスが好ましい。

【0037】近年フルカラー平面画像の必要性も増してきており、平面画像を形成せしめる際においては、最初に表面に形成されたトナー像を有する転写紙が次に表面に画像を形成する時に定着部の加熱部を再度通過するのことで、よりトナーの耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、離型剤を添加することが好ましい。具体的には、離型剤を樹脂層脂100重量部に対し5〜40重量部、より好ましくは、10〜40重量部使用することが好ましい。5重量部未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に同面画像の定着時に表面の画像がオフセット現象を示す傾向がある。40重量部を超える場合には、トナーの製造時に、たとえば粉砕法による製造においては装置内にトナーの融着が発生しやすく、重合法による製造においても造程時にトナー粒子同士の場合が起きやすくなり、粒度分布の広いものが生成しやすい。

【0038】本発明に使用するトナー粒子を製造する方法としては、樹脂、低粘度点状物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤等を加重ニードラーやエクストルーダー又はメダ分岐機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターグットに衝突させ、所望のトナー粒に微粉砕せしめた後(必要により、トナー粒子の平滑化及び球形状の工程を付加)、更に分岐工程を経て粒度分布をシャープにせしめトナーにする粉砕方法によるトナーの製造方法の他に、特開昭59-13945号公報に記載のディスク又は多流液ノズルを用い溶融混合物を真空中に霧化し球状トナーを得る方法や、特開昭59-61842号公報に記載する方法や、特開昭59-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に記載する方法や、単量体法に可溶で得られる重合体が不溶な系を溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性重合重合制御剤存在下で直接重合トナーを生成するゾープロフ重合法に代表される乳重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0039】本発明において、トナーの転写性をより向上させるために、トナー粒子は、形状係数SF-1が好ましくは100〜150(より好ましくは100〜140)、形状係数SF-2が好ましくは100〜140(より好ましくは100〜130、さらに好ましくは100〜125)であることが好ましい。トナー粒子の形状係数SF-1及びSF-2が100に近づくと、トナー粒子の外添されている炭素黒は、トナー粒子表面に埋没されやすく、転写効果が低下しやすいため、特定の程度

ブレンド材やスリッパ材との摩擦帯電を積極的に利用することとトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0032】トナーの定着性及び耐オフセット性を向上させるために、離型剤をトナー粒子に添加することが好ましい。離型剤としては、軟化点が40〜150℃を有する低軟化点化合物が好ましく、さらに、ASTM D 3418-8に試験し測定されたDSC曲線における主峰吸熱最大ピーク値(融点)が、30〜120℃(より好ましくは40〜90℃)の範囲にある化合物が好ましい。極大ピーク値が30℃未満である離型剤の自己融解力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。一方極大ピーク値が120℃を超えると定着度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化させることが困難となり、定着性低下の点から好ましくない。更に直接重合方法によりトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で造粒、重合を行うため、吸熱最大ピーク値の温度が高いと主に造程中に離型剤が析出してくる为好ましくない。

【0033】離型剤の極大ピーク値の温度(融点)の測定には、例えばパーキンエーラム社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、融点の補正についてはインジウムと亜鉛の融点を用い、サンプルはアルミニウム製ペレットを用い対照用に変パルをセッとし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0034】離型剤としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィジヤートロロビシスワックスの如きポリマテレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、長径アルキルアルコール、エステルワックス及びこれらの誘導体(例えばこれらのグラフト化合物又はブロック化合物等)が挙げられる。

【0035】さらに、フルカラー複写機に搭載されるトナーとして、定製工程で各カラートナーが十分混色することが必要で、このことにより色再現性の向上やOHP画像の透明性が重要であり、黒トナーと軟化カラートナーは、一般的にシャープなメルトで低分子量の樹脂を使用することが好ましい。通常の黒トナーには、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためにポリマテレンワックスやポリマテレンワックスに代表される比較的高融性の高い離型剤が用いられている。しかしながら、フルカラートナーにおいては、この離型剤の結晶性のためOHPのトナー画像は、出力した際透明性が阻害される。このため、通常カラートナー構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラヘンリコーンオイル等を均一に塗布せしめることで、結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、このようにして得られたトナー定着性を有する転写材は、その表面に余分なシリコーンオイル等が付着しているため、ユーザーが使用する際不快感を生じ好ましくない。

アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I. 1、ピグメントブルー1、7、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100等が好適に用いられる。

【0027】アゼンチン 色剤としては、縮合アゾ化合物、ジアルキルピロロピロロ化合物、アンスラキノン、キナクリン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾリ化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I. 1、ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、4、8、2、48、3、48、4、57、1、81、1、1、4、146、166、169、177、184、18、5、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0028】シアニ 色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用される。具体的には、C.I. 1、ピグメントブルー1、7、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0029】これらの着色剤は、出逸又は重合し更には固相体の状態で用いることができる。着色剤は、色相、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー粒子への分散性の点から選択される。着色剤の添加量は、樹脂成分100重量部に対し1〜20重量部使用するのが好ましい。

【0030】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し40〜150重量部使用するのが好ましい。

【0031】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものを利用できる。無色でトナーの荷電スピードを速くし且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶性の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ帯電制御剤としてサリチル酸、ナフエーテ、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ボクシ化合物、炭素化合物、ケイ素化合物、シリコン化合物等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩、四級アミン化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5〜10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非帯電性成分は、レードコーティング現像方法を用いた場合においては、

*しくは、100~125)であるが良い。

【0051】転写効率、例えば以下の如くして測定される。

【0052】静電像保持体から中間転写体へのトナー像の転写率は、静電像保持体上に形成されたトナー像（画像濃度約1.5）を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度をマクベス濃度計又はカラー反反射濃度計（例えばColor reflection densitometer X-rite 404a manufactured by X-Rite Co.）で測定する。

次に、再度トナナ像を静電像保持体に形成し、トナナ像を中間転写体へ転写し、静電像保持体上の採取したトナナ像に对应する中間転写体上のトナナ像を透明な粘着テープで採取し、固着にしてその画像濃度を測定する。

【0053】 静電像保持体から中間転写体への転写率A (%) は以下の如く算出する。

[0054]

二、

$$\text{転写率} = \frac{(\text{中間転写体上から採取したトナー像の画像濃度})}{(\text{原像保持体上から採取したトナー像の画像濃度})} \times 100$$

※【0056】

二

$$\text{転写率B} = \frac{(\text{転写材上から採取したトナリ像の画像濃度})}{(\text{中間転写体上から採取したトナリ像の画像濃度})} \times 100$$

〔0057〕総合的転写率は、以下の如くして算出する。

10001 综合能源C = (E+P+A) × (E+P+A)

[illegible]

[0060] 本発明においてはトナーの形状係数SF-
F値を100〜150にコントロールでき、比較的容易
に粒度分布がシャープで4~8μm程度の微細なトナ
ーが得られる。また、加圧下での乾燥重合方
法が特に好ましい。さらに、一旦得られた重合粒子に更
に付与される加圧下の、または、加圧下の乾燥重合合
成中に溶媒を用いた場合、重合開始剤を用い合せし
て出展媒体を溶解せしめた後、重合開始剤を用い合せ
る。このようにして重合方法も本発明に好適に利用することので
きる。

[illegible]

【0063】 トナーの新断面を測定する具体的方法としては、常温硬化後のエネルギー相图中に2ナノ粒子を十分分散させた後温度40℃での雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド研磨を施した後に、薄片状のサンプリングを切り出して透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、用いる鑷型と形態を構成する樹脂とその蒸気の蒸気密度の近い材料を用いてコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を図9に示す。

【0064】本発明においては、トナー粒子内に複合剤を内包化せしめるため、モノマー組成物中に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。極性樹脂として、はスチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイニ酸共重合体、不飽和ポリメタクリル樹脂、飽和ポリエチレン樹脂又はエポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂又はビニル系単量体と反応しうるの不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を用いると、極度硬質になり、四色トナーの着色には不利となり好ましくない。

【0065】トナー粒子の製造法として直接重合法を使用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペロニトリル)、
2, 2'-アゾイソプロパチオニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロニトリル、2, 4-ジメチルペロニトリル、アゾイソプロパチオニトリルの如きアゾ系又はジアザ系重合開始剤；ペンタメルポキシド、メメルポキシド、ジエチルケトンペロキサイド、ジイソプロピルペロキサイド、シキカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4, 4'-ジクロロベンゾイルペロキサイド、ラウロイルペロキサイドの如き過酸化化合物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の使用量は、目的とする重合態により変化するが一般的には重合性単量体に対し、0.5〜20重量%用いられている。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、当協定に適合して使用する。

【0066】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いても良い。

【0067】トナー粒子の製法として分散安定剤を用い、

した懸濁重合法を利用する。合、用いいる分散安定料として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸バリウム、ペントナトリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウムとして、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用できる。これら分散安定料は、重合性単量体100重量部に対して0.2〜2.0重量部を使用することが好ましい。

【0068】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0069】これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上配分散安定剤の両側の作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタール硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム等が挙げられる。

【0070】本発明で使用するトナー粒子の製造方法として直接重合法を用いる場合には、以下の如き製造方法が可能である。

[illegible]

子を4.2個数%含有し、粒径60nm以上のシリカ粒子を3.9個数%含有している。

[0112] 疎水性シリカ微粉末(A)及び(B)の如き疎水化されたケイ素化合物微粉末は、流動性向上剤がトナー粒子表面に埋設されるのを良好に防止し、さらに、転写工程でのトナー画像の転写率を高め、クレーニング工程での残留小粒トナー粒子の静電保持体からの除去を良好に行うことができる。上記効果は、ケイ素化合物微粉末が粒子の大きい粗粒を含有しており、粗粒はトナー粒子表面に埋設されにくく、粗粒がスベーサとして機能するためと推察される。さらに、流動性向上剤よりも導電帯電量の絶対値が大きい疎水化されたケイ素化合物微粉末を使用する場合には、流動性向上剤よりもより密着してトナー粒子上に存在し、流動性向上剤のトナー粒子表面への埋設をさらに良好に防止し得る。

[0113] これに対し、図3に示す疎水性シリカ微粉末(C)は、平均粒径が16nmであり、BET比表面積が130m²/gであり、疎水化度が2.8%であり、導電帯電量が-200mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0114] さらに、図4に示す疎水性シリカ微粉末(D)は、平均粒径が12nmであり、BET比表面積が200m²/gであり、疎水化度が2.3%であり、導電帯電量が-210mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0115] 疎水性シリカ微粉末(C)及び(D)は、粒径分布がシャープであり、粗い粒子を含んでいないが、疎水性性向上剤として使用されているものであるが、疎水性シリカ微粉末(C)及び(D)をトナー粒子に添加しても疎水化された無機微粉末のトナー粒子への埋設の防止効果は極めて少ないものである。

[0116] 疎水化されたケイ素化合物微粉末は、流動性向上剤として機能する疎水化された無機微粉末のトナー粒子表面への埋設をより良好に防止するために、窒素ガスをを用いて測定したBET比表面積が80m²/g以下(より好ましくは、70m²/g以下)であり、導電帯電量に対する導電帯電量の絶対値が50~300mC/kg(より好ましくは、70~250mC/kg)がよい。

[0117] 本発明における疎水化された無機微粉末と疎水化されたケイ素化合物微粉末との使用の効果は、トナー粒子の形状係数SF-1及びSF-2の値が100に近づくと、より顕著になる。

[0118] 本発明のトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤として使用できる。一成分系現像剤として、磁性体をトナー粒子中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁

性を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、プレート又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に帯電しスリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

[0119] 二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態の微細構造(たとえば表面凹凸性)形状として、球状、扁平又は不定形がある。また磁性キャリア粒子表面状態の微細構造(たとえば表面凹凸性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機微粉末を修飾、造粒することにより、あらかじめ磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機微粉末と樹脂を混練後、粉砕、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機微粉末とモノマーとの混合物を水系媒体中に懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

[0120] 上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に樹脂粉末とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

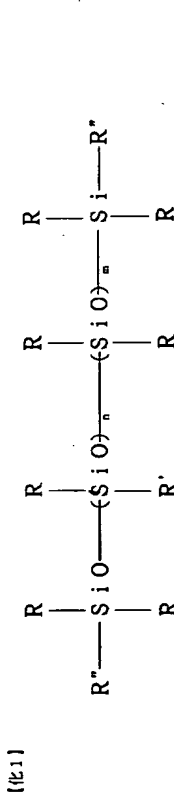
[0121] キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリトラフルオロエチレン、モノクロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシッド、ポリビニルブタール、アミノアクリレート樹脂などが挙げられる。これらは単独又は複合で用いられる。

[0122] キャリアの磁性特性は以下のものがよい。磁気的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000})は30乃至300emu/cm³であることが必要である。さらに高品質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm³であることがよい。300emu/cm³より大きい場合には、高品質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm³未満であると、磁気的な拘束力が減少するた

めにキャリア付着を生じやすい。
[0123] キャリア形状は丸さの度合いを示すSF1が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が250以下であることが好ましい。なお、SF-1、SF-2は以下の式にて定義され、ニレコ社製のLVZEX 111にて測定される。

[0124]

[数5]



[0099] [式中、RはC₁~₃のアルキル基を示し、R'はアルキル、ハロゲン置換アルキル、フェニル、変

性フェニルの如きシリコン置換基を示し、R''はC₁~₃のアルキル基又はアルコキシ基を示す。]

[0100] 例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル置換シリコンオイル、α-メチルシラタラシエニシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素置換シリコンオイルが挙げられる。上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50~100センチ

[0101] 図1に示す疎水性シリカ微粉末(A)は、平均粒径が40nmであり、窒素ガスをを用いて測定したBET比表面積が60m²/gであり、疎水化度が6.8%であり、導電帯電量が-170mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を2.8個数%含有し、粒径30~60nmのシリカ粒子を60.5個数%含有し、粒径60nm以上のシリカ粒子を11.5個数%含有している。

[0102] 図2に示す疎水性シリカ微粉末(B)は、平均粒径が53nmであり、BET比表面積が50m²/gであり、疎水化度が6.5%であり、導電帯電量が-160mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を19個数%含有し、粒径30~60nmのシリカ粒

子を4.2個数%含有し、粒径60nm以上のシリカ粒子を3.9個数%含有している。

[0103] 図3に示す疎水性シリカ微粉末(C)は、平均粒径が16nmであり、BET比表面積が130m²/gであり、疎水化度が2.8%であり、導電帯電量が-200mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0104] 図4に示す疎水性シリカ微粉末(D)は、平均粒径が12nmであり、BET比表面積が200m²/gであり、疎水化度が2.3%であり、導電帯電量が-210mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0105] 図5に示す疎水性シリカ微粉末(E)は、平均粒径が10nmであり、BET比表面積が300m²/gであり、疎水化度が2.0%であり、導電帯電量が-220mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0106] 図6に示す疎水性シリカ微粉末(F)は、平均粒径が8nmであり、BET比表面積が400m²/gであり、疎水化度が1.8%であり、導電帯電量が-230mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0107] 図7に示す疎水性シリカ微粉末(G)は、平均粒径が6nmであり、BET比表面積が500m²/gであり、疎水化度が1.6%であり、導電帯電量が-240mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0108] 図8に示す疎水性シリカ微粉末(H)は、平均粒径が4nmであり、BET比表面積が600m²/gであり、疎水化度が1.4%であり、導電帯電量が-250mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0109] 図9に示す疎水性シリカ微粉末(I)は、平均粒径が3nmであり、BET比表面積が700m²/gであり、疎水化度が1.2%であり、導電帯電量が-260mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0110] 図10に示す疎水性シリカ微粉末(J)は、平均粒径が2nmであり、BET比表面積が800m²/gであり、疎水化度が1.0%であり、導電帯電量が-270mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0111] 図11に示す疎水性シリカ微粉末(K)は、平均粒径が1nmであり、BET比表面積が900m²/gであり、疎水化度が0.8%であり、導電帯電量が-280mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0112] 図12に示す疎水性シリカ微粉末(L)は、平均粒径が0.8nmであり、BET比表面積が1000m²/gであり、疎水化度が0.6%であり、導電帯電量が-290mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

[0113] 図13に示す疎水性シリカ微粉末(M)は、平均粒径が0.6nmであり、BET比表面積が1100m²/gであり、疎水化度が0.4%であり、導電帯電量が-300mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

$$SF-1 = \frac{(\text{キャリアの最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(\text{キャリアの周辺長})}{\text{面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0125】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合し、二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%～15重量%、好ましくは4重量%～13重量%にする通常良好な結果が得られる。

【0126】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0127】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図5に示すような現像手段を用いて現像を行うことができる。具体的には交番電圧を印加しつつ、磁気ブラシ状の静電保持体（例えば、感光体ドラム）3に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）1と感光体ドラム3との距離（S-D間隔）Bは100～1000 μ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好であり、100 μ mより狭いとき現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μ mを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性が劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0128】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプラズマに適宜選択して用いることができる。この場合、波形状としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が600Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また静電保持体のガブリトナーを良好に回収することができない場合がある。50000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0129】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0130】コントラスト電位としては、十分画像濃度を得るように2000V～5000Vが好ましく用いられる。

【0131】周波数が500Hzより低いとプロセスピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起るためにキャリア付着、あるいは増倍を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界

【0138】図6に示されるカラー電子写真装置は、装置本体の右側から装置本体の略中央部にわたって設けられた転写材搬送系1と、装置本体の略中央部に、上記転写材搬送系1を構成している転写ドラム315に近接して設けられている静電形成部11と、上記静電形成部11と近接して設けられている現像手段（すなわち回転式現像装置）111とに大別される。

【0139】上記装置本体の左端（図6右側）に開口部がある。上記装置本体の右端（図6右側）に開口部が形成されており、該開口部に設けられた転写材供給用トレイ302及び303が一部機外に突出して設けられている。該トレイ302及び303の前面上部には給紙用ローラ304及び305が配設され、これら給紙用ローラ304及び305と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム305とを連係するように、給紙用ローラ306及び給紙ガイド307及び308が設けられている。上記転写ドラム315の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラ309、方向制御ガイド310、転写材分離用帯電器311、分離爪312が順次配設されている。

【0140】上記転写ドラム315の内周側には転写帯電器313、転写材分離用帯電器314が配設されている。転写ドラム315の転写材が巻き付け部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられている。転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム315の右側上部には上記分離爪312と近接して搬送ベルト手段316が配設され、該搬送ベルト手段316の転写材搬送方向先端（右側）には定着装置318が配設されている。該定着装置318よりもさらに搬送方向後流側には装置本体301の外へと延出し、装置本体301に対して着脱自在な排出口トレイ317が配設されている。

【0141】次に、上記静電形成部11の構成を説明する。図6矢印方向に回転自在な増倍担持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）319が、外周面上に上記感光ドラム315の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム319の上方面でその外周面近傍には、該感光ドラム319の回転方向上流側から下流側に向かつて静電帯電用帯電器320、クリーニング手段321及び一次帯電器323が順次配設され、さらに上記感光ドラム319の外周面上に静電増倍を形成するためのレザージェムスキヤナのごとき像露光手段324、及びミラーのごとき像露光反射手段325が配設されている。

【0142】上記回転式現像装置111の構成は以下のごとくである。上記感光ドラム319の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）326が配設され、該回転体326中には四種類の現像剤が周方向の四位置に格納され、上記感光ドラム319

の外周面上に形成された静電増倍像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置327Y、マゼンタ現像装置327M、シアン現像装置327C及びブラック現像装置327BKを有する。

【0143】上記したごとく構成の画像形成装置全体のシークエンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム319が図6矢印方向に回転すると、該感光ドラム319は一次帯電器323によって帯電される。図6の装置においては、感光ドラム319の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器323による感光ドラム319に対する帯電が行われたとき、原稿328のイエロー画像信号にて変調されたレザージェム光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム319上に静電増倍像が形成され、回転体326の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置327Yによって上記静電増倍像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0144】給紙ガイド307、給紙ローラ306、給紙ガイド308を駆動して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ310により保持され、当接用ローラ309と該当接用ローラ309と対向している電極とによって静電的に転写ドラム315に巻き付けられる。転写ドラム315は、感光ドラム319と同期して図6矢印方向に回転しており、イエロー現像装置327Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム319の外周面と上記転写ドラム315の外周面とが当接している範囲にて転写帯電器313によって帯電され、転写ドラム315はそのまゝ回転を継続し、次の色（図6においてはマゼンタ）の転写に備える。

【0145】感光ドラム319は、上記除電用帯電器320により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段321によってクリーニングされた後、再び一次帯電器323によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電増倍像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム319上にマゼンタ画像信号による像露光により静電増倍像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置327Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーによる現像を行う。引き続き、上述したごとくプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対して繰り返し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色顔面像は各帯電器322及び314により除電され、上記グリッパ310による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪312によって転写ドラム315より分離され、搬送ベルト316で定着装置318に送られ、熱と圧力により定着される一連のフルカラープリントシーケンケンスが終了し、所要のフルカラー

アを一皿平置きした後、以下の方法により測定した。
 [0183] 高圧/高圧 (30℃/80%)、常圧/常
 圧 (22℃/60%)、低圧/低圧 (15℃/10%)
 の各条件下でブローオフ法に基づき、次の要領で帯電量
 を測定した。

[0183] 図10はトナー又は外添剤のトリブ電荷量
 を測定する装置の説明図である。測定サブアプがトナー
 の場合を説明する。底に5.00マッシュのスクリーン1
 03のある金属製の測定容器102に試験荷電量を測定
 しようとするトナーとキャリアの重量比1:1.9の混合
 物を50~100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ
 る。[0184]
 [0186] 約
 0.5~1.5gを入れ金属製のフタ104をする。こ*
 トナー (又は外添剤) の帯電荷電量 (mC/kg) は、

$$C \times V$$

$$W_1 - W_2$$

※製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リ
 ットル用四つ口フラスコ中にイオン交換水710重量部
 と0.1モル/リットル-Na₃PO₄水溶液450重量
 部を添加し回転数を1200rpmに調整し、65℃
 に加温せしめた。ここに1.0モル/リットル-CaC
 l₂水溶液68重量部を徐々に添加し、微少な難溶性
 分散安定剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製
 した。一方、分散質系は、

[0186] 5) 画像濃度について
 画像濃度は、マクベス社製のマクベス色度計にて5回平
 均し測定し、耐久時と後で、ベタ部 (画像濃度=1。
 5) 画像濃度の変化値を算す。
 [0186]

[実施例] 以下実施例に基づいて、本発明をより詳細に
 説明する。

[0187] 実施例1
 本実施例に用いるシアントナー粒子を、次の如くして調製

スチレン単量体
 n-ブチルアクリレート単量体
 シアン着色剤 (C. I. ビグアントブルー-15:3)
 油性樹脂
 [顔料ポリエステル (テレフタル酸-プロピレノキサリド酸性ビスフェ
 ノールA、酸価15、ビーク分子重量6000)]
 負荷電性制御剤 (ジアルキルサルチル酸金属化合物)
 顔料剤 (エステルワックス)
 (熔点59℃、ビッカース硬度1.5)

[0188] 上記配合物をアトライターを用い3時間分
 散させた後、重台開始剤である2,2'-アゾビス
 (2,4-ジニトロフルオロニトリル) 10重量部を添加
 した重台性母体組成物を水系分散媒体中に投入し、回
 転数12000rpmを維持しつつ15分間連続した。
 その後高速攪拌からプロペラ攪拌に攪拌速度を減
 え、内温を80℃に昇温させ50rpmで重台を10時
 間連続させた。重台終了後スラリーを希釈し、希釈物を
 添加し分散安定剤を除去せしめた。更に洗浄し乾燥を行
 い、重量平均粒径が5μmであり、個数分布における変動
 係数が27%であり、SF-1が104であり、SF-
 2が108の電気的性質のシアントナー粒子を得た。得
 られたシアントナー粒子の断面写真の模式図を図9に示
 す。顔料剤であるエステルワックスが核層樹脂である外
 核層 (Mw7万、Mn2万) で覆われた構造を示して

いた。
 50 行われ、OPC感光体表面にフィリングの発生もみら
 ね、クリエニングブレードによるクリーニングも円滑に
 [0191] 実施例1のシアントナーは、磁浮性に優
 の面出し試験を行った。評価結果を表4に示す。
 造機に導入し、速水シアントナーを供給して単色モード
 フルカラー複写機 (CLC-500: キヤノン社製) 改
 コーンオイルの塗布量を0.02g/A4サイズとした
 [0190] 得られたシアントナー6重量部と、平均粒
 径50μmの樹脂コート磁性フェライトキャリア94重
 量部とを混合して磁気ブランチ現像用二成分系現像剤を調
 製した。調製した二成分系現像剤を市販の定着機のスリ
 ーを調製した。

[0190] 得られたシアントナー6重量部と、平均粒
 径50μmの樹脂コート磁性フェライトキャリア94重
 量部とを混合して磁気ブランチ現像用二成分系現像剤を調
 製した。調製した二成分系現像剤を市販の定着機のスリ
 ーを調製した。

[0190] 得られたシアントナー6重量部と、平均粒

れなかった。さらに、5万枚の多量複写耐久試験後に、現
 像スリーブ上のシアントナーを採取し、電子顕微鏡によ
 りシアントナー粒子表面を観察したところ、疎水性酸
 化チタン微粒子の無機微粉末 (a-1) と疎水性シリカ
 微粉末のケイ素化合物微粉末 (A) がトナー粒子表面に
 存在しており、劣化したトナー粒子は見い出されなかつ
 た。

[0192] 比較例1
 実施例1と同様に調製したシアントナー粒子に、表
 1に示す疎水化された無機微粉末 (a-1) と表2及び
 3に示す疎水化されたケイ素化合物 (C) とを混合して
 シアントナーを調製した。得られたシアントナーを使用
 して実施例1と同様に磁気ブランチ用二成分系現像剤
 を調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。評
 価結果を表4に示す。

[0193] 比較例1のシアントナーは、実施例1のシ
 アントナーと比較して磁浮性に劣り、OPC感光体表面
 にフィリングが発生した。さらに、多量複写耐久試験後
 に、現像スリーブ上のシアントナーを採取し、電子顕微
 鏡により劣化したトナー粒子表面を観察したところ、ト
 ナー粒子表面の外添剤の量が少ないトナー粒子が多数見
 出された。

[0194] 比較例2
 外添剤として表1に示す疎水化された無機微粉末 (b-
 1) のみを使用する以外は、実施例1と同様にシア
 ントナーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行
 った。評価結果を表4に示す。

[0195] 比較例3
 外添剤として表1に示す疎水化された無機微粉末 (b-
 1) と、表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物微
 粉末 (C) とを使用する以外は、実施例1と同様にシ
 アントナーを調製し、実施例1と同様に評価結果
 を行った。評価結果を表4に示す。

[0196] 比較例4
 外添剤として表2及び3に示す疎水化されたケイ素化
 合物微粉末 (D) のみを使用する以外は、実施例1と同
 様にシアントナーを調製し、実施例1と同様に評価
 結果を行った。評価結果を表4に示す。

[0197] 比較例5
 外添剤として疎水化された無機微粉末 (a-1) のみ
 を使用する以外は、実施例1と同様にシアントナーを
 調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。評価
 結果を表4に示す。

[0198] 比較例6
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (A) の
 みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。
 評価結果を表4に示す。

[0199] 比較例7
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (B) の

みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。
 評価結果を表4に示す。

[0200] 比較例8
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (C) の
 みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。

[0201] 比較例9
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (D) の
 みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。

[0202] 比較例10
 外添剤として疎水化された無機微粉末 (b-2) のみ
 を使用する以外は、実施例1と同様にシアントナー
 を調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。評
 価結果を表4に示す。

[0203] 比較例11
 外添剤として疎水化された無機微粉末 (b-3) のみ
 を使用する以外は、実施例1と同様にシアントナー
 を調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。評
 価結果を表4に示す。

[0204] 比較例12
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (H) の
 みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。

[0205] 比較例13
 外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末 (I) の
 みを使用する以外は、実施例1と同様にシアントナ
 ーを調製し、実施例1と同様に評価結果を行った。

[0206] 比較例14
 疎水化された無機微粉末 (a-1) と、表2及び3に示
 す疎水化されたケイ素化合物微粉末 (B) を使用する以
 外は、実施例1と同様にシアントナーを調製し、実
 施例1と同様に評価結果を行った。評価結果を表4
 に示す。

[0207] 実施例3
 疎水化された無機微粉末 (a-2) と、疎水化されたケ
 イ素化合物微粉末 (E) を使用する以外は、実施例1と
 同様にシアントナーを調製し、実施例1と同様にし
 て評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

[0208] 実施例4
 疎水化された無機微粉末 (a-3) と、疎水化されたケ
 イ素化合物微粉末 (F) を使用する以外は、実施例1と
 同様にシアントナーを調製し、実施例1と同様にし
 て評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

[0209] 実施例5

項目	温度変化		湿度変化		圧力変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化		気圧変化</	
----	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	--------	--

[0214] 実施例6

スチレン- α -ブチルアクリレート共重合体 200重量部
(Mw 7万, Mn 2万)
シアン青色剤 (C. I. ピグメントブルー15:3) 14重量部
極性剤 10重量部
[結晶化剤として、 α -ブチルアクリレート共重合体]
ノールA、酸値15、ビークス強度6000)
負荷電性剤 (ジアルキルサルファイド系化合物) 2重量部
顔料剤 (エステルワックス) 10重量部
(融点59℃、ビークス強度1.5)

[0216] 上記組成物をエクスターダーを用い、14.5の不定形シアントナー粒子を得た。
溶融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルを用いて衝突面に衝突させて微粉砕し、更にコアリング効果を用いた気流分級機で微粉砕物を分級し、重量平均粒径が8.5 μ mであり個数変動係数が3.7%であり、SF-1が15.2であり、SF-2が50.6に示す。

[0217] 実施例7

実施例6と同様に調製したシアントナー粒子と市販のリン酸カルシウム微粉砕物をヘンシェルミキサーで混合後、得られた混合粉体を水が入っている容器へ投入し、更にホモミキサーを用い水中に分散させて水道を徐々に昇温させ温度80℃で3時間加熱処理せしめた。その後希硫酸を容器に添加し、シアントナー粒子表面のリン酸カルシウムを十分溶解した。シアントナーを遠心後に洗浄、乾燥せしめ、次いで4.00メッシュの篩を通して微粉砕物を除いて球状化されたシアントナー粒子を得た。得られたシアントナーは、電子顕微鏡観察で球形状を示し、且つ形状係数SF-1は1.09であり、SF-2は1.20であり、電気的に絶縁性であったシアントナーの重量平均粒径は7.7 μ mで、個数変動係数は2.8%であった。

*

重量平均粒径 (μ m)	形状係数 (%)	SF-1	SF-2	外形係数		体積比率 (Ω ・cm)
				Mw	Mn	
7.7 μ m-粒子 (標準)	27	104	108	7万	2万	10 ⁴ 以上
10 μ m-粒子	27	104	108	7万	2万	10 ⁴ 以上
12 μ m-粒子	27	104	108	7万	2万	10 ⁴ 以上
15 μ m-粒子	27	104	108	7万	2万	10 ⁴ 以上

[0221] 得られた各色トナー粒子と、疎水化された無機微粉砕物 (a-1) 1.2重量部と、疎水化されたケイ素化合物微粉砕物 (A) 0.8重量部とを混合して各色トナーを調製した。得られた各色トナー6重量部と、平均粒径50 μ mの樹脂コート磁性フェライトキャリア7.9重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製した。

[0222] 調製した各色二成分系現像剤を、市販の定着機のシリコンオイルの塗布量を0.02g/A4サイズとしたフルカラー複写機 (CLC-500:キヤノン社製) 改造機中のそれぞれの現像器に導入し、逐次各色トナーを供給してフルカラーモードの画出し試験を行った。各色トナーともに高転写率であり、良好なフルカラー複写画像が得られた。多数枚耐久試験においても、クリーニング不良が発生することなく、良好なフルカラー複写画像が得られた。黒色モードで画出し試験を行ったイエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーの評価結果を表6に示す。

[0223] 実施例9

実施例1及び実施例8と同様に調製した各色トナーを、実施例8と同様に各色対応の二成分系現像剤を調製し、調製した各色の二成分系現像剤を、それぞれ図7に示す現像器74-1、74-2、74-3及び74-4に導入し、磁気ブラシ現像法により後述の画像形成

50

* [0218] 得られたシアントナー粒子と、疎水化された無機微粉砕物 (a-1) と、疎水化されたケイ素化合物微粉砕物 (A) とを混合してシアントナーを調製し、実施例1と同様に評価試験をおこなった。評価結果を表6に示す。

[0219] 実施例8

着色剤をC. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントレッド202、グラフトカーボンブラックに変えた以外は実施例1と同様の方法で電気絶縁性イエロートナー粒子、電気絶縁性マゼンタトナー粒子及び電気絶縁性ブラックトナー粒子を得た。各色トナー粒子の特性を下記表5に示す。

[0220]

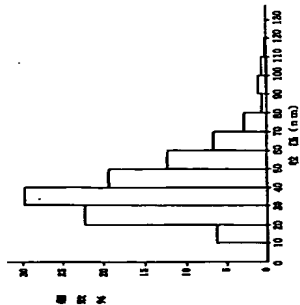
[表5]

的説明図である。

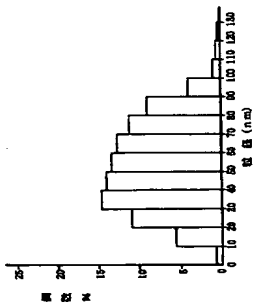
47

48

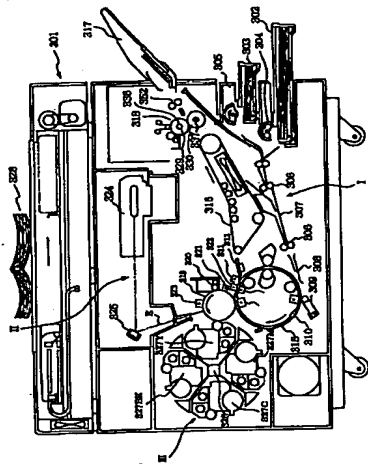
【図1】



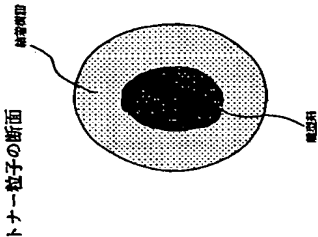
【図2】



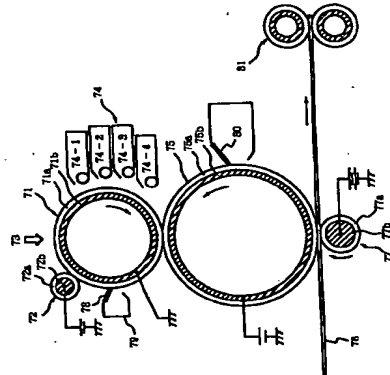
【図6】



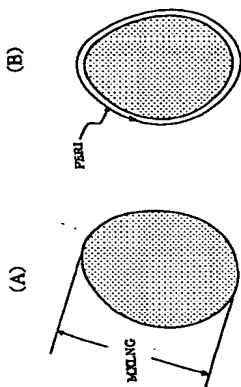
【図9】



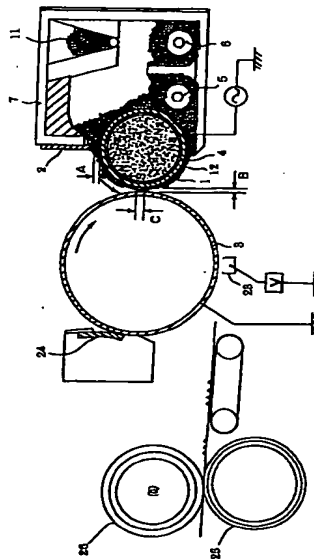
【図7】



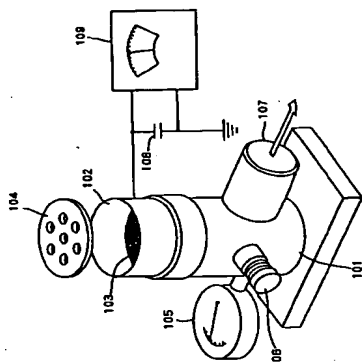
【図8】



【図5】



【図10】



特開平 8-227171

(27)

フロントページの続き

(5)Int.Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
			G 0 3 G 9/08	3 8 4

(72)発明者 千原 勉彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内